




METHOD FOR PRODUCING VINYL ETHER COMPOUND

Patent number: JP2003073321
Publication date: 2003-03-12
Inventor: ISHII YASUTAKA; NAKANO TATSUYA; INOUE KEIZO
Applicant: DAICEL CHEM
Classification:
- International: C07C41/16; C07C43/16; C07C43/162; C07C43/166;
C07C43/188; C07C43/215; C07C67/31; C07C69/757;
C07D307/33; C07D307/93; C07D493/04; C07B61/00
- european:
Application number: JP20010261632 20010830
Priority number(s): JP20010261632 20010830

Also published as:

 EP1288186 (A2)
 US2003083529 (A1)
 EP1288186 (A3)

Abstract of JP2003073321

PROBLEM TO BE SOLVED: To simply obtain a vinyl ether compound under a mild condition.

SOLUTION: This vinyl ether compound represented by the formula (3) (wherein, R<2> , R<3> , R<4> and R<5> are same as above mentioned ones) is obtained by reacting a vinyl ester compound represented by the formula (1) (wherein, R<1> , R<2> , R<3> and R<4> may be the same or different and are H or an organic group) with a hydroxy compound represented by the formula (2): R<5> OH (wherein, R<5> is an organic group) in the presence of a transition element compound. The transition element compound includes group VIII element compounds such as an iridium compound.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-73321

(P2003-73321A)

(43) 公開日 平成15年3月12日 (2003.3.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 7 C	41/16	C 0 7 C	41/16
	43/16		43/16
	43/162		43/162
	43/166		43/166
	43/188		43/188
			4 C 0 3 7
			4 C 0 7 1
			4 H 0 0 6
			4 H 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-261632 (P2001-261632)

(22) 出願日 平成13年8月30日 (2001.8.30)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 石井 康敬

大阪府高槻市別所本町19-21

(72) 発明者 中野 達也

兵庫県姫路市嵐山町22-4

(72) 発明者 井上 慶三

兵庫県姫路市飾東町大釜62番地

(74) 代理人 100101362

弁理士 後藤 幸久

最終頁に続く

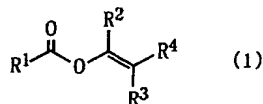
(54) 【発明の名称】 ビニルエーテル化合物の製造法

(57) 【要約】

【課題】 ビニルエーテル化合物を温和な条件下で簡易に得る。

【解決手段】 遷移元素化合物の存在下、下記式 (1)

【化1】

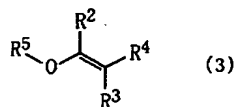


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す) で表されるビニルエステル化合物と、下記式 (2)

 $\text{R}^5\text{OH} \quad (2)$

(式中、 R^5 は有機基を示す) で表されるヒドロキシ化合物とを反応させて、下記式 (3)

【化2】



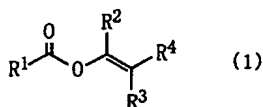
(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記に同じ) で表されるビニルエーテル化合物を得る。遷移元素化合物には、イリジウム化合物などの周期表VIII族元素化合物が含まれる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移元素化合物の存在下、下記式(1)

【化1】

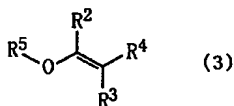


(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す)で表されるビニルエステル化合物と、下記式(2)

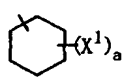
$$\text{R}^5\text{OH} \quad (2)$$

(式中、 R^5 は有機基を示す)で表されるヒドロキシ化合物とを反応させて、下記式(3)

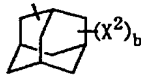
【化2】



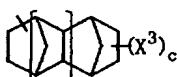
(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記に同じ)で表され*



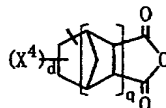
(5)



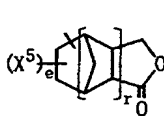
(6)



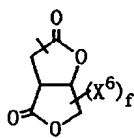
(7)



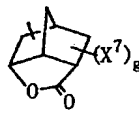
(8)



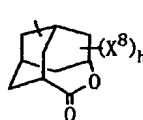
(9)



(10)



(11)



(12)

(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 、 X^7 、 X^8 は、各環を構成する原子に結合している置換基であり、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいスルホ基、オキソ基、ニトロ基、シアノ基、又は保護基で保護されていてもよいアシル基を示す。 X^1 が2以上の場合、それらは互いに結合して、式中のシクロヘキサン環を構成する炭素原子と共に4員以上の環を形成していてもよい。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h は0以上の整数を示す。 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 又は h が2以上の場合、括弧内の置換基は同一であってもよく異なってもよい。 p 、 q 、 r は0～3の整数を示す)で表される何れかの環式基を示し、 W は2価の炭化水素基を示す。 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。 n は0又は1を示し、 m は1～8の整数を示す。 m が2以上の場合、括弧内の基は同一であってもよく異なってもよい。但し、 $n=0$ で

2

*るビニルエーテル化合物を得ることを特徴とするビニルエーテル化合物の製造法。

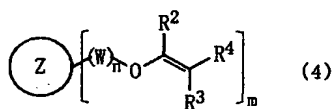
【請求項2】 遷移元素化合物が周期表VIII族元素化合物である請求項1記載のビニルエーテル化合物の製造法。

【請求項3】 遷移元素化合物がイリジウム化合物である請求項1記載のビニルエーテル化合物の製造法。

【請求項4】 式(1)で表されるビニルエステル化合物と式(2)で表されるヒドロキシ化合物との反応を塩基の存在下で行う請求項1記載のビニルエーテル化合物の製造法。

【請求項5】 下記式(4)

【化3】



[式中、環 Z は下記式(5)～(12)

【化4】

且つ $m=1$ の場合、式(5)において a は1以上であり、式(6)において b は1以上であり、式(7)において、 $p=0$ 又は1のときは c は1以上であり、 $p=0$ で且つ $c=1$ のときは X^3 はヒドロキシル基以外の基である]で表されるビニルエーテル化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、医薬品、農薬、ポリマーなどの原料として有用なビニルエーテル化合物、及びビニルエーテル化合物の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】ビニルエーテル化合物は、医薬品や農薬等の精密化学品の原料のほか、例えばレジスト用樹脂、光学樹脂、透明性樹脂、架橋性樹脂などのポリマー原料として有用である。特に、脂環式骨格やラクトン骨格などの非芳香族性の環式骨格を有するビニルエーテル化合物は、ポリマーのコモノマーとして使用した場合、透明性及びドライエッチング性を向上できるため、レジスト用樹脂の原料モノマーとして期待できる。また、ビニル基を複数個有するビニルエーテル化合物は、高い耐溶剤

性を付与できるため、架橋性樹脂の原料モノマーとして好適である。さらに、ビニルエーテル化合物はアクリル系化合物と比較して低臭気性で且つ皮膚刺激性が少ないため、取扱性や作業性に優れるという利点がある。ところが、市場では、ビニルエーテル化合物はアクリル系化合物（単量体）に比べてその種類が少なく価格的にも高価であるため、十分ニーズに対応できていないのが現状である。

【0003】ビニルエーテル化合物の製造法として、アセチレンとアルコールとをアルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属アルコラート触媒の存在下で反応させる方法が知られている。しかし、この方法は取り扱いにくいアセチレンを原料としている点で不利である。ビニルエーテル化合物の他の製造法として、米国特許第 2579411 号には、アルコールとビニルエステルとを、強酸の水銀塩の存在下、 $-75^{\circ}\text{C} \sim -15^{\circ}\text{C}$ の温度で反応させる方法が開示されている。しかし、この方法は毒性の強い水銀を使用する必要があるため、工業的な製法としては好ましくない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ビニルエーテル化合物を温和な条件下、簡易に製造できる方法を提供することにある。本発明の他の目的は、汎用性に優れたビニルエーテル化合物の製造法を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、新規なビニルエーテル化合物を提供することにある。

【0005】

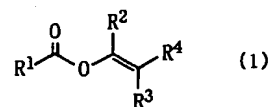
【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、ビニルエステル化合物とヒドロキシ化合物とを特定の触媒の存在下で反応させると、温和な条件下で対応するビニルエーテル化合物が簡易に得られることを見いだすとともに、新規なビニルエーテル化合物を製造することに成功した。本発明はこれらの知見をもとに完成されたものである。

30

*

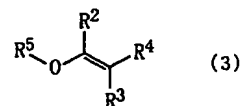
*【0006】すなわち、本発明は、遷移元素化合物の存在下、下記式 (1)

【化5】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す) で表されるビニルエステル化合物と、下記式 (2)

【化6】

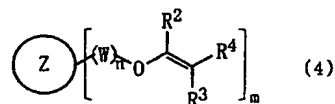


(式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 は前記に同じ) で表されるビニルエーテル化合物を得るビニルエーテル化合物の製造法を提供する。

【0007】前記遷移元素化合物には、例えばイリジウム化合物等の周期表VIII族元素化合物が含まれる。この製造法において、式 (1) で表されるビニルエステル化合物と式 (2) で表されるヒドロキシ化合物との反応を塩基の存在下で行ってもよい。

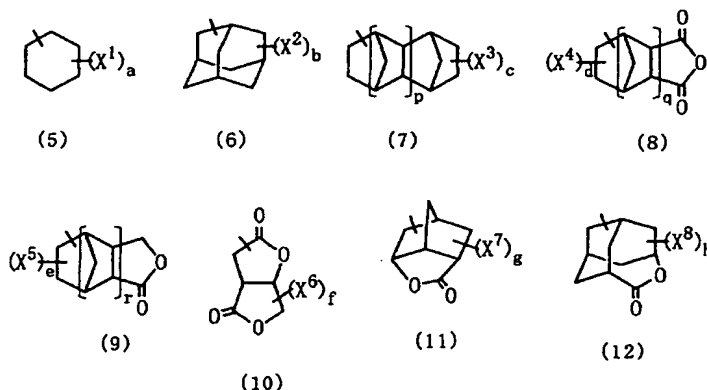
【0008】本発明は、また、下記式 (4)

【化7】



[式中、環 Z は下記式 (5) ~ (12)

【化8】



(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 、 X^6 、 X^7 、 X^8 は、各環を構成する原子に結合している置換基であり、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基

で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基、保護基で保護されていてもよいスルホ基、オキソ基、ニトロ基、シアノ基、又は保護

基で保護されていてもよいアシル基を示す。X¹が2以上の場合、それらは互いに結合して、式中のシクロヘキサン環を構成する炭素原子と共に4員以上の環を形成していてもよい。a、b、c、d、e、f、g、hは0以上の整数を示す。a、b、c、d、e、f、g又はhが2以上の場合、括弧内の置換基は同一であってもよく異なってもよい。p、q、rは0～3の整数を示す。で表される何れかの環式基を示し、Wは2価の炭化水素基を示す。R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。nは0又は1を示し、mは1～8の整数を示す。mが2以上の場合、括弧内の基は同一であってもよく異なってもよい。但し、n=0で且つm=1の場合、式(5)においてaは1以上であり、式(6)においてbは1以上であり、式(7)において、p=0又は1のときはcは1以上であり、p=0で且つc=1のときはX³はヒドロキシル基以外の基である]で表されるビニルエーテル化合物を提供する。

【0009】なお、本明細書におけるビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物には、ビニル基の水素原子が置換基で置換された化合物も含まれるものとする。また、遷移元素とは、周期表IIIA族元素、IVA族元素、VA族元素、VIA族元素、VIIA族元素、VIII族元素及びIB族元素を意味する。本明細書における「有機基」とは、炭素原子含有基だけでなく、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン酸基などの非金属原子含有基を含む広い意味で用いる。

【0010】

【発明の実施の形態】〔遷移元素化合物〕本発明では遷移元素化合物(遷移元素の単体を含む)を触媒として用いる。遷移元素化合物は単独で又は2以上を組み合わせ使用できる。遷移元素には、ランタン、セリウムなどのIIIA族元素(特にランタノイド元素)；チタン、ジルコニウムなどのIVA族元素；バナジウムなどのVA族元素；クロム、モリブデン、タングステンなどのVIA族元素；マンガンなどのVIIA族元素；鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などのVIII族元素；銅、銀などのIB族元素が含まれる。これらの中でもVIII族元素が好ましく、特に白金族元素(ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金)、とりわけイリジウムが好ましい。

【0011】遷移元素化合物としては、例えば、遷移元素の単体(金属)、酸化物、硫化物、水酸化物、ハロゲン化物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)、硫酸塩、遷移元素を含むオキソ酸又はその塩、無機錯体などの無機化合物；シアン化物、有機酸塩(酢酸塩など)、有機錯体などの有機化合物が挙げられる。これらのなかでも特に有機錯体が好ましい。錯体の配位子には公知の配位子が含まれる。遷移元素化合物における遷移元素の価数は0～6程度、好ましくは0～3価であり、特にイ

リジウム化合物などの場合には1価又は3価が好ましい。

【0012】遷移元素化合物の代表的な例をイリジウムを例にとって示すと、例えば、金属イリジウム、酸化イリジウム、硫化イリジウム、水酸化イリジウム、フッ化イリジウム、塩化イリジウム、臭化イリジウム、ヨウ化イリジウム、硫酸イリジウム、イリジウム酸又はその塩(例えば、イリジウム酸カリウムなど)、無機イリジウム錯体[例えば、ヘキサアンミンイリジウム(III)塩、クロロペンタアンミンイリジウム(III)塩等]などの無機化合物；シアン化イリジウム、有機イリジウム錯体[例えば、トリス(アセチルアセトナト)イリジウム、ドデカカルボニル四イリジウム(0)、クロロトリカルボニルイリジウム(I)、ジ-μ-クロロテトラキス(シクロオクテン)ニイリジウム(I)、ジ-μ-クロロテトラキス(エチレン)ニイリジウム(I)、ジ-μ-クロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I)、ジ-μ-クロロジクロロビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ニイリジウム(III)、トリクロロトリス(トリエチルホスフィン)イリジウム(III)、ペンタヒドリドビス(トリメチルホスフィン)イリジウム(V)、クロロカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I)、クロロカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I)、クロロエチレンビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I)、(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジカルボニルイリジウム(I)、ビス{1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン}イリジウム(I)塩化物、ペンタメチルシクロペンタジエニルビス(エチレン)イリジウム(I)、カルボニルメチルビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I)、(1, 5-シクロオクタジエン)(ジホスフィン)イリジウム(I)ハロゲン化物、1, 5-シクロオクタジエン(1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン)イリジウム(I)ヘキサフルオロリン酸塩、(1, 5-シクロオクタジエン)ビス(トリアルキルホスフィン)イリジウム(I)ハロゲン化物、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムテトラフルオロボレート、(1, 5-シクロオクタジエン)(アセトニトリル)イリジウムテトラフルオロボレート等]などの有機化合物が挙げられる。

【0013】好ましいイリジウム化合物にはイリジウム錯体が含まれる。これらの中でも、有機イリジウム錯体、特に、シクロペンテン、ジシクロペンタジエン、シクロオクテン、1, 5-シクロオクタジエン、エチレン、ペンタメチルシクロペンタジエン、ベンゼン、トルエンなどの不飽和炭化水素；アセトニトリルなどのニトリル類；テトラヒドロフランなどのエーテル類を配位子として有する有機イリジウム錯体[例えば、ジ-μ-クロロテトラキス(シクロオクテン)ニイリジウム(I)、ジ-μ-クロロテトラキス(エチレン)ニイリ

ジウム(I)、ジ-μ-クロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I)、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムテトラフルオロボレート、(1, 5-シクロオクタジエン)(アセトニトリル)イリジウムテトラフルオロボレート等]が好ましい。イリジウム化合物は単独で又は2以上を混合して使用することができる。また、イリジウム化合物と他の遷移元素化合物とを併用することもできる。

【0014】イリジウム化合物以外の遷移元素化合物としては、上記イリジウム化合物に対応する化合物[例えば、ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)ルテニウム、ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)白金、ジクロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニロジウム等]などが例示できる。イリジウム化合物以外の遷移元素化合物においても、例えば、シクロペンテン、ジシクロペンタジエン、シクロオクテン、1, 5-シクロオクタジエン、エチレン、ペンタメチルシクロペンタジエン、ベンゼン、トルエンなどの不飽和炭化水素；アセトニトリルなどのニトリル類；テトラヒドロフランなどのエーテル類を配位子として有する有機錯体が特に好ましい。

【0015】遷移元素化合物は、そのまま又は担体に担持した形態で使用できる。前記担体としては、触媒担持用の慣用の担体、例えば、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、ゼオライト、チタニア、マグネシアなどの無機の金属酸化物や活性炭などが挙げられる。担体担持型触媒において、遷移元素化合物の担持量は、担体に対して、例えば0.1~50重量%、好ましくは1~20重量%程度である。触媒の担持は、慣用の方法、例えば、含浸法、沈殿法、イオン交換法などにより行うことができる。

【0016】遷移元素化合物の使用量は、反応成分として用いるヒドロキシ化合物1モルに対して、例えば0.0001~1モル、好ましくは0.001~0.3モル、さらに好ましくは0.005~0.1モル程度である。

【0017】[ビニルエステル化合物]式(1)で表されるビニルエステル化合物において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ、水素原子又は有機基を示す。有機基としては、本反応を阻害しないような有機基(例えば、本方法における反応条件下で非反応性の有機基)であればよく、例えば、ハロゲン原子、炭化水素基、複素環式基、置換オキシカルボニル基(アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など)、カルボキシル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、硫酸基、硫酸エステル基、アシル基(アセチル基等の脂肪族アシル基；ベンゾイル基等の芳香族アシル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等の C_{1-6} アルコキシ基など)、

N, N-ジ置換アミノ基(N, N-ジメチルアミノ基、ピペリジノ基など)など、及びこれらが2以上結合した基などが挙げられる。前記カルボキシル基などは有機合成の分野で公知乃至慣用の保護基で保護されていてもよい。前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が挙げられる。これらの有機基のなかでも、炭化水素基、複素環式基などが好ましい。

【0018】前記炭化水素基及び複素環式基には、置換基を有する炭化水素基及び複素環式基も含まれる。前記炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらの結合した基が含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、デシル、ドデシル基などの炭素数1~20(好ましくは1~10、さらに好ましくは1~3)程度のアルキル基；ビニル、アリル、1-ブテニル基などの炭素数2~20(好ましくは2~10、さらに好ましくは2~3)程度のアルケニル基；エチニル、プロピニル基などの炭素数2~20(好ましくは2~10、さらに好ましくは2~3)程度のアルキニル基などが挙げられる。

【0019】脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などの3~20員(好ましくは3~15員、さらに好ましくは5~8員)程度のシクロアルキル基；シクロペンテニル、シクロヘキセニル基などの3~20員(好ましくは3~15員、さらに好ましくは5~8員)程度のシクロアルケニル基；パーヒドロナフタレン-1-イル基、ノルボルニル、アダマンチル、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン-3-イル基などの橋かけ環式炭化水素基などが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、フェニル、ナフチル基などの炭素数6~14(好ましくは6~10)程度の芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0020】脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した炭化水素基には、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル基などのシクロアルキル-アルキル基(例えば、 C_{3-20} シクロアルキル- C_{1-4} アルキル基など)などが含まれる。また、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した炭化水素基には、アラルキル基(例えば、 C_{7-18} アラルキル基など)、アルキル置換アリール基(例えば、1~4個程度の C_{1-4} アルキル基が置換したフェニル基又はナフチル基など)などが含まれる。

【0021】好ましい炭化水素基には、 C_{1-10} アルキル基、 C_{2-10} アルケニル基、 C_{2-10} アルキニル基、 C_{3-15} シクロアルキル基、 C_{6-10} 芳香族炭化水素基、 C_{3-15} シクロアルキル- C_{1-4} アルキル基、 C_{7-14} アラルキル基等が含まれる。

【0022】上記炭化水素基は、種々の置換基、例え

ば、ハロゲン原子、オキシ基、ヒドロキシル基、置換オキシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基など）、カルボキシル基、置換オキシカルボニル基（アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基など）、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、複素環式基などを有していてもよい。前記ヒドロキシル基やカルボキシル基は有機合成の分野で慣用の保護基で保護されていてもよい。また、脂環式炭化水素基や芳香族炭化水素基の環には芳香族性又は非芳香族性の複素環が縮合していてもよい。

【0023】前記R¹等における複素環式基を構成する複素環には、芳香族性複素環及び非芳香族性複素環が含まれる。このような複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、テトラヒドロフラン、オキサゾール、イソオキサゾール、γ-ブチロラクトン環などの5員環、4-オキソ-4H-ピラン、テトラヒドロピラン、モルホリン環などの6員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ-4H-クロメン、クロマン、イソクロマン環などの縮合環、3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン環、3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン環などの橋かけ環）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾール環などの5員環、4-オキソ-4H-チオピラン環などの6員環、ベンゾチオフェン環などの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピロリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール環などの5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペリジン、ピペラジン環などの6員環、インドール、インドリン、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリン環などの縮合環など）などが挙げられる。上記複素環式基には、前記炭化水素基が有していてもよい置換基のほか、アルキル基（例えば、メチル、エチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）などの置換基を有していてもよい。

【0024】好ましいR¹、R²、R³、R⁴には、水素原子及び炭化水素基（例えば、C₁₋₁₀アルキル基、C₂₋₁₀アルケニル基、C₂₋₁₀アルキニル基、C₃₋₁₅シクロアルキル基、C₆₋₁₀芳香族炭化水素基、C₃₋₁₂シクロアルキル-C₁₋₄アルキル基、C₇₋₁₄アラルキル基など）などが含まれる。特に、R¹として、メチル基などのC₁₋₃アルキル基及びフェニル基が好ましい。また、R²、R³、R⁴として、水素原子、メチル基などのC₁₋₃アルキル基が特に好ましい。

【0025】式(1)で表されるビニルエステル化合物

の代表的な例として、酢酸ビニル、酢酸イソプロペニル、酢酸1-プロペニル、酢酸2-メチル-1-プロペニル、酢酸1,2-ジメチル-1-プロペニル、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが挙げられる。

【0026】[ヒドロキシ化合物] 本発明の製造法では、反応成分として広範囲のヒドロキシ化合物（アルコール及びフェノール類等）を用いることができる。式(2)中、R⁵における有機基としては、本反応を阻害しないような有機基（例えば、本方法における反応条件下で非反応性の有機基）であればよく、例えば、前記R¹、R²、R³、R⁴における有機基と同様のものが例示される。代表的な有機基には炭化水素基及び複素環式基が含まれる。炭化水素基、複素環式基としては、前記R¹、R²、R³、R⁴における炭化水素基、複素環式基と同様のものを例示できる。前記炭化水素基及び複素環式基には、置換基を有する炭化水素基及び複素環式基（これらに環が縮合している場合も含む）も含まれる。置換基としては反応を阻害しないものであれば特に制限はなく、例えば、前記R¹等における炭化水素基及び複素環式基が有していてもよい置換基と同様のものを例示できる。

【0027】ヒドロキシ化合物には、第1級アルコール、第2級アルコール、第3級アルコール、フェノール類等が含まれる。また、ヒドロキシ化合物は複数のヒドロキシル基を有していてもよく、1価アルコール、2価アルコール、多価アルコール、1価フェノール、2価フェノール、多価フェノール等の何れであってもよい。

【0028】代表的な第1級アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノール、1-デカノール、1-ヘキサデカノール、2-ブテン-1-オール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、グリセリン、ヘキサメチレングリコール、ペンタエリスリトールなどの炭素数1~30（好ましくは1~20、さらに好ましくは1~15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第1級アルコール；シクロペンチルメチルアルコール、シクロヘキシルメチルアルコール、2-シクロヘキシルエチルアルコールなどの飽和又は不飽和脂環式第1級アルコール；ベンジルアルコール、1,2-(1,3-又は1,4-)ビス(ヒドロキシメチル)ベンゼン、1,2,3-(1,2,4-又は1,3,5)-トリリス(ヒドロキシメチル)ベンゼン、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニルプロピルアルコール、桂皮アルコールなどの芳香族第1級アルコール；2-ヒドロキシメチルピリジンなどの複素環式第1級アルコールなどが挙げられる。また、炭化水素部位に置換基を有する第1級アルコールとして、例えば、グリコール酸メチル、グリコール酸エチル等のグリコール酸エステル；エ

チレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル；エチレングリコールモノアセテート等のアルキレングリコールモノエステルなどが挙げられる。

【0029】代表的な第2級アルコールとしては、例えば、2-プロパノール、s-ブチルアルコール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、3, 3-ジメチル-2-ブタノール、2-オクタノール、4-デカノール、2-ヘキサデカノール、2-ペンテン-4-オール、グリセリン、1, 2-プロパンジオール、2, 3-ブタンジオールや2, 3-ペンタンジオールなどのビシナルジオール類などの炭素数3~30（好ましくは3~20、さらに好ましくは3~15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第2級アルコール；1-シクロペンチルエタノール、1-シクロヘキシルエタノールなどの、ヒドロキシル基の結合した炭素原子に脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基（シクロアルキル基など）とが結合している第2級アルコール；シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロオクタノール、シクロドデカノール、2-シクロヘプテン-1-オール、2-シクロヘキセン-1-オール、2-アダマンタノール、アダマンタン環にオキソ基を有する2-アダマンタノール、2-ヒドロキシノルボルナン、2, 5-ジヒドロキシノルボルナン、3-ヒドロキシテトラシクロ[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}]ドデカンなどの3~20員（好ましくは3~15員、さらに好ましくは5~15員、特に5~8員）程度の飽和又は不飽和脂環式第2級アルコール（橋かけ環式第2級アルコールを含む）；1-フェニルエタノール、1-フェニルプロパノール、1-フェニルメチルエタノール、ジフェニルメタノールなどの芳香族第2級アルコール；1-(2-ピリジル)エタノールなどの複素環式第2級アルコールなどが例示される。

【0030】代表的な第3級アルコールとしては、例え*

10

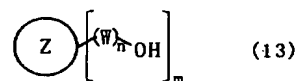
*ば、t-ブチルアルコール、t-アミルアルコールなどの炭素数4~30（好ましくは4~20、さらに好ましくは4~15）程度の飽和又は不飽和脂肪族第3級アルコール；1-シクロヘキシル-1-メチルエタノールなどの、ヒドロキシル基の結合した炭素原子に脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、橋かけ環式炭化水素基など）とが結合している第2級アルコール；1-メチル-1-シクロヘキサノールなどの、脂環式環（シクロアルカン環、橋かけ炭素環など）を構成する1つの炭素原子にヒドロキシル基と脂肪族炭化水素基とが結合している第3級アルコール；1-アダマンタノールなどの橋かけ炭素環の橋頭位にヒドロキシル基を有する橋かけ炭素環含有第3級アルコール；1-フェニル-1-メチルエタノールなどの芳香族第3級アルコール；1-メチル-1-(2-ピリジル)エタノールなどの複素環式第3級アルコールなどが挙げられる。

20

【0031】代表的なフェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、1-ヒドロキシナフタレンなどの芳香族炭素環にヒドロキシル基が結合している化合物；2-ヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシピリジン、4-ヒドロキシピリジン、3-ヒドロキシフラン、3-ヒドロキシチオフエンなどの芳香族複素環にヒドロキシル基が結合している化合物などが挙げられる。上記のヒドロキシ化合物の各代表的化合物は、反応を阻害しない範囲で種々の置換基を有していてもよい。

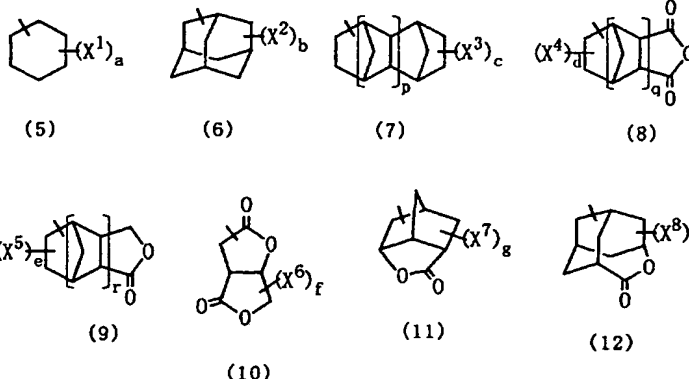
【0032】また、好ましいヒドロキシ化合物には、上記に例示した化合物のほか、下記式(13)

【化9】



（式中、環Zは下記式(5)~(12)

【化10】



（式中、X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶、X⁷、X⁸は、各環を構成する原子に結合している置換基であり、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で

50

保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいスルホ基、オキソ基、ニトロ基、シアノ基、又は保護基で保護されていてもよいアシル基を示す。X¹が2以上の場合、それらは互いに結合して、式中のシクロヘキ

サン環を構成する炭素原子と共に4員以上の環を形成していてもよい。a、b、c、d、e、f、g、hは0以上の整数を示す。a、b、c、d、e、f、g又はhが2以上の場合、括弧内の置換基は同一であってもよく異なってもよい。p、q、rは0～3の整数を示す。で表される何れかの環式基を示し、Wは2価の炭化水素基を示す。nは0又は1を示し、mは1～8の整数を示す。mが2以上の場合、括弧内の基は同一であってもよく異なってもよい。但し、n=0で且つm=1の場合、式(5)においてaは1以上であり、式(6)においてbは1以上であり、式(7)において、p=0又は1のときはcは1以上であり、p=0で且つc=1のときはX³はヒドロキシル基以外の基である]で表される化合物が含まれる。

【0033】前記X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶、X⁷、X⁸は各環(式中に示される環、例えばシクロヘキサン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン環、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3,5-ジオン環、γ-ブチロラクトン環、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3-オン環、3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン環、3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン環など)を構成する原子に結合している置換基を示す。X¹等におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素原子などが挙げられる。X¹等におけるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル基などのC₁₋₁₀アルキル基(好ましくは、C₁₋₅アルキル基)などが挙げられる。X¹等におけるハロアルキル基としては、例えば、クロロメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル基などのC₁₋₁₀ハロアルキル基(好ましくは、C₁₋₅ハロアルキル基)が挙げられる。X¹等におけるアリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル基などが挙げられる。アリール基の芳香環は、例えば、フッ素原子などのハロゲン原子、メチル基などのC₁₋₄アルキル基、トリフルオロメチル基などのC₁₋₅ハロアルキル基、ヒドロキシル基、メトキシ基などのC₁₋₄アルコキシ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基などのアシル基等の置換基を有していてもよい。

【0034】X¹等におけるヒドロキシル基及びヒドロキシメチル基の保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基、例えば、アルキル基(例えば、メチル、t-ブチル基などのC₁₋₄アルキル基など)、アルケニル基(例えば、アリル基など)、シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基など)、アリール基(例えば、

2,4-ジニトロフェニル基など)、アラルキル基(例えば、ベンジル基など);置換メチル基(例えば、メトキシメチル、メチルチオメチル、ベンジルオキシメチル、t-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基など)、置換エチル基(例えば、1-エトキシエチル基など)、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラン基、1-ヒドロキシアルキル基(例えば、1-ヒドロキシエチル基など)等の、ヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基;アシル基(例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ピバロイル基などのC₁₋₆脂肪族アシル基;アセトアセチル基;ベンゾイル基などの芳香族アシル基など)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基などのC₁₋₄アルコキシカルボニル基など)、アラルキルオキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、置換シリル基(例えば、トリメチルシリル基など)など、及び、分子内にヒドロキシル基(ヒドロキシメチル基を含む)が2以上存在するときには、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基(例えば、メチレン、エチリデン、イソプロピリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、ベンジリデン基など)などが例示できる。

【0035】X¹等におけるアミノ基の保護基としては、例えば、前記ヒドロキシル基の保護基として例示したアルキル基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基などが挙げられる。

【0036】X¹等におけるカルボキシル基、スルホ基の保護基としては、例えば、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ基などのC₁₋₆アルコキシ基など)、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、トリアルキルシリルオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、ヒドラジノ基、アルコキシカルボニルヒドラジノ基、アラルキルカルボニルヒドラジノ基などが挙げられる。

【0037】X¹等におけるアシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ピバロイル基などのC₁₋₆脂肪族アシル基;アセトアセチル基;ベンゾイル基などの芳香族アシル基などが挙げられる。アシル基の保護基としては有機合成分野で慣用の保護基を使用できる。アシル基の保護された形態としては、例えば、アセタール(ヘミアセタールを含む)などが挙げられる。

【0038】X¹が2以上の場合、それらが互いに結合して、式(5)中のシクロヘキサン環を構成する炭素原子と共に形成する4員以上の環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、パーヒドロナフタレン環(デカリン環)などの脂環式炭素環;γ-ブチロラクトン環、δ-バレロラクトン環などのラクトン環などが挙げられる。

【0039】a、b、c、d、e、f、g、hは、例え

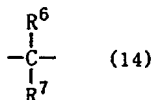
ば 0~5 の整数、好ましくは 0~3 の整数である。

【0040】Wは2価の炭化水素基を示す。2価の炭化水素基には、2価の脂肪族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基及びこれらが2以上結合した炭化水素基が含まれる。これらの炭化水素基には1価の炭化水素基（脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又はこれらが2以上結合した炭化水素基）が1又は2以上結合していてもよい。また、2価の炭化水素基には置換基を有する炭化水素基も含まれる。置換基としては、前記環Zの置換基X₁等と同様の基が挙げられる。

【0041】2価の炭化水素基の代表的な例として、例えば、メチレン、メチルメチレン、エチルメチレン、ジメチルメチレン、エチルメチルメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン基などのアルキレン基；プロペニレン基などのアルケニレン基；1, 3-シクロペンチレン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレン基などのシクロアルキレン基；シクロプロピレン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン基などのシクロアルキリデン基；フェニレン基などのアリーレン基；ベンジリデン基などが挙げられる。

【0042】Wの好ましい例には、例えば、下記式(14)

【化11】



(式中、R⁶及びR⁷は、同一又は異なって、水素原子又は炭化水素基を示す。R⁶及びR⁷は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に脂環式環を形成していてもよい)で表される基が含まれる。

【0043】R⁶、R⁷における炭化水素基としては、R¹等における炭化水素基と同様の基が挙げられる。前記炭化水素基には置換基を有する炭化水素基も含まれる。置換基としては、前記R¹等における炭化水素基が有していてもよい置換基と同様の基、あるいは前記環Zの置換基X₁等と同様の基が例示される。

【0044】好ましいR⁶、R⁷には、水素原子；メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル基等のC₁₋₁₀アルキル基（特に、C₁₋₅アルキル基）；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の置換基を有していてもよいシクロアルキル基；ノルボルナン-2-イル基、アダマンタン-1-イル基などの置換基を有していてもよい橋かけ環式基などが含まれる。シクロアルキル基や橋かけ環式基が有していてもよい置換基として、例えば前記置換基X₁等と同様の、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよい

ヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいスルホ基、オキソ基、ニトロ基、シアノ基、保護基で保護されていてもよいアシル基などが挙げられる。

【0045】mは好ましくは1~4の整数、さらに好ましくは1~3の整数である。

【0046】式(13)で表されるヒドロキシ化合物の代表的な例には以下の化合物が含まれる。環Zが式(5)で表される基であるヒドロキシ化合物として、例えば、シス-3, 3, 5-トリメチル-1-シクロヘキサノール、トランス-3, 3, 5-トリメチル-1-シクロヘキサノール、2-イソプロピル-5-メチル-1-シクロヘキサノール（メントール）、2-ヒドロキシ-7-オキサビシクロ[3. 2. 1]オクタン-6-オンなどが挙げられる。環Zが式(5)で表される基であるヒドロキシ化合物のなかでも、特に、X¹がC₁₋₅アルキル基でa=1~3である化合物、X¹が2個結合して式中のシクロヘキサノール環を構成する炭素原子と共に脂環式炭素環又はラクトン環を形成している化合物が好ましい。

【0047】環Zが式(6)で表される基であるヒドロキシ化合物として、例えば、2-メチル-2-アダマンタノール、2-エチル-2-アダマンタノール、1, 3-アダマンタンジオール、1, 3, 5-アダマンタントリオール、1, 3, 5, 7-アダマンタンテトラオール、3, 5-ジメチル-1-アダマンタノール、5, 7-ジメチル-1, 3-アダマンタンジオール、3-カルボキシ-1-アダマンタノール、3-アミノ-1-アダマンタノール、3-ニトロ-1-アダマンタノール、3-スルホ-1-アダマンタノール、3-t-ブチルオキシカルボニル-1-アダマンタノール、4-オキソ-1-アダマンタノール、3-ヒドロキシ-α, α-ジメチル-1-アダマンタンメタノール、1-アダマンタンメタノール、α, α-ジメチル-1-アダマンタンメタノール、α-エチル-α-メチル-1-アダマンタンメタノール、α, α, α', α'-テトラメチル-1, 3-アダマンタンジメタノール、α-メチル-α-(ノルボルナン-2-イル)-1-アダマンタンメタノールなどが挙げられる。環Zが式(6)で表される基であるヒドロキシ化合物のなかでも、特に、m=2又は3である化合物、n=1である化合物、又はb=1~3である化合物が好ましい。

【0048】環Zが式(7)で表される基であるヒドロキシ化合物として、例えば、2, 5-ノルボルナンジオール、2, 3-ノルボルナンジオール、5-メトキシカルボニル-2-ヒドロキシノルボルナン、α-メチル-α-(ノルボルナン-2-イル)-2-ノルボルナンメタノール、2-ノルボルナンメタノール、α, α-ジメチル-2-ノルボルナンメタノール、α-ブチル-α-メチル-2-ノルボルナンメタノール、3, 4-ジヒド

ロキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ド
デカン、3, 8-ジヒドロキシテトラシクロ [4. 4.
0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン、3-ヒドロキシ-8-
メトキシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0.
1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカン、3-ヒドロキシ-9-メト
キシカルボニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1
7,10] ドデカン、3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1
2,5. 1^{7,10}] ドデカンメタノール、8-ヒドロキシ-
3-テトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデ
カンメタノール、9-ヒドロキシ-3-テトラシクロ 10
[4. 4. 0. 1^{2,5}. 1^{7,10}] ドデカンメタノールな
どが挙げられる。環 Z が式 (7) で表される基であるヒ
ドロキシ化合物のなかでも、特に、 $p=0$ で且つ $c=2$
~4 である化合物、 $p=0$ で且つ $n=1$ である化合物、
 $p=1$ で且つ $c=1$ ~4 である化合物、 $p=0$ 、 $c=1$
で且つ X^3 がヒドロキシル基以外の基である化合物が好
ましい。

【0049】環 Z が式 (8) で表される基であるヒドロ
キシ化合物として、例えば、8-ヒドロキシ-4-オキ
サトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-3, 5- 20
ジオン、4-ヒドロキシ-11-オキサペンタシクロ
[6. 5. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}. 0^{9,13}] ペンタデカン-
10, 12-ジオンなどが挙げられる。

【0050】環 Z が式 (9) で表される基であるヒドロ
キシ化合物として、例えば、 α -ヒドロキシ- γ 、 γ -
ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロキシ- α 、
 γ 、 γ -トリメチル- γ -ブチロラクトン、 α -ヒドロ
キシ- γ 、 γ -ジメチル- β -メトキシカルボニル- γ -
ブチロラクトン、8-ヒドロキシ-4-オキサトリシ
クロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-3-オン、9-ヒ 30
ドロキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1.
0^{2,6}] デカン-3-オン、8, 9-ジヒドロキシ-4
-オキサトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-3
-オンなどが挙げられる。

【0051】環 Z が式 (10) で表される基であるヒドロ
キシ化合物として、例えば、4-ヒドロキシ-2, 7-
ジオキサビシクロ [3. 3. 0] オクタン-3, 6-ジ
オンなどが挙げられる。

【0052】環 Z が式 (11) で表される基であるヒドロ
キシ化合物として、例えば、5-ヒドロキシ-3-オキ 40
サトリシクロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、
5-ヒドロキシ-5-メチル-3-オキサトリシク
ロ [4. 2. 1. 0^{4,8}] ノナン-2-オン、5-ヒド
ロキシ-9-メチル-3-オキサトリシクロ [4. 2.
1. 0^{4,8}] ノナン-2-オンなどが挙げられる。

【0053】環 Z が式 (12) で表される基であるヒドロ
キシ化合物として、例えば、6-ヒドロキシ-3-オキ
サトリシクロ [4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカン-2-
オン、6, 8-ジヒドロキシ-3-オキサトリシクロ
[4. 3. 1. 1^{4,8}] ウンデカン-2-オンなどが挙 50

げられる。

【0054】[反応] 式 (1) で表されるビニルエステ
ル化合物と式 (2) で表されるヒドロキシ化合物との反
応は、溶媒の存在下又は非存在下で行われる。前記溶媒
としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなど
の脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環式炭化水
素；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンな
どの芳香族炭化水素；クロロホルム、ジクロロメタン、
1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素；ジ
エチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、
ジオキサンなどのエーテル；アセトン、メチルエチ
ルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸
イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル；N, N-ジ
メチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドな
どのアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベン
ゾニトリルなどのニトリルなどが挙げられる。これらの
溶媒は単独で又は2種以上を混合して用いられる。

【0055】式 (1) で表されるビニルエステル化合物
の使用量は、式 (2) で表されるヒドロキシ化合物1当
量に対して、例えば0.8~1.0当量、好ましくは1~
8当量、さらに好ましくは1.5~5当量程度である。
式 (1) で表されるビニルエステル化合物を大過剰量用
いてもよい。

【0056】反応系に塩基を存在させることにより一般
に反応速度が著しく増大する。塩基には無機塩基及び有
機塩基が含まれる。無機塩基としては、例えば、水酸化
リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化
セシウムなどのアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシ
ウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカ
リ土類金属水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、
炭酸カリウム、炭酸セシウムなどのアルカリ金属炭酸
塩；炭酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩；
炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリ
ウム、炭酸水素セシウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩
などが挙げられる。

【0057】有機塩基としては、例えば、酢酸リチウ
ム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウムなど
のアルカリ金属有機酸塩（特に、アルカリ金属酢酸
塩）；酢酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属有機酸
塩；リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、ナト
リウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリ
ウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド（式
(2) で表されるヒドロキシ化合物に対応するアルカリ
金属アルコキシドなど）；ナトリウムフェノキシドなど
のアルカリ金属フェノキシド；トリエチルアミン、N-
メチルピペリジンなどのアミン類（第3級アミンな
ど）；ピリジン、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フ
ェナントロリンなどの含窒素芳香族複素環化合物などが
挙げられる。上記の塩基の中でもナトリウムを含む塩基
が好ましい。

【0058】塩基の使用量は、式(2)で表されるヒドロキシ化合物1モルに対して、例えば0.001~3モル、好ましくは0.005~2モル程度である。

【0059】反応は重合禁止剤の存在下で行ってもよい。反応温度は、反応成分や触媒の種類などに応じて適宜選択でき、例えば、20~200℃、好ましくは50~150℃、さらに好ましくは70~120℃程度である。反応は常圧で行ってもよく、減圧又は加圧下で行ってもよい。反応の雰囲気は反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気などの何れであってもよい。また、反応はバッチ式、セミバッチ式、連続式などの何れの方法で行うこともできる。

【0060】本発明の方法では、反応により、温和な条件下で、対応する式(3)で表されるビニルエーテル化合物が生成する。反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

【0061】[ビニルエーテル化合物]上記本発明の製造法により、前記式(4)で表される新規なビニルエーテル化合物を得ることができる。すなわち、式(1)で表されるビニルエステル化合物と前記式(13)で表されるヒドロキシ化合物とを遷移元素化合物の存在下で反応させることにより、式(4)で表される化合物を製造できる。

【0062】式(4)中の環Z、W、n、m等の符号の意義、具体例等は前記式(13)の場合と同様である。また、式(4)中のR²、R³、R⁴の符号の意義、具体例等は前記式(1)の場合と同様である。

【0063】式(4)で表されるビニルエーテル化合物の代表的な例には以下の化合物が含まれる。環Zが式(5)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、シス-1, 1, 3-トリメチル-5-ビニルオキシシクロヘキサン、トランス-1, 1, 3-トリメチル-5-ビニルオキシシクロヘキサン、1-イソプロピル-4-メチル-2-ビニルオキシシクロヘキサン、2-ビニルオキシ-7-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-6-オン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。環Zが式(5)で表される基であるビニルエーテル化合物のなかでも、特に、X¹がC₁₋₅アルキル基でa=1~3である化合物、X¹が2個結合して式中のシクロヘキサン環を構成する炭素原子と共に脂環式炭素環又はラクトン環を形成している化合物が好ましい。

【0064】環Zが式(6)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、2-メチル-2-ビニルオキシアダマンタン、2-エチル-2-ビニルオキシアダマンタン、1, 3-ビス(ビニルオキシ)アダマンタン、3-ビニルオキシ-1-アダマンタノール、1,

3, 5-トリス(ビニルオキシ)アダマンタン、3, 5-ビス(ビニルオキシ)-1-アダマンタノール、5-ビニルオキシ-1, 3-アダマンタンジオール、1, 3, 5, 7-テトラキス(ビニルオキシ)アダマンタン、3, 5, 7-トリス(ビニルオキシ)-1-アダマンタノール、5, 7-ビス(ビニルオキシ)-1, 3-アダマンタンジオール、7-ビニルオキシ-1, 3, 5-アダマンタントリオール、1, 3-ジメチル-5-ビニルオキシアダマンタン、1, 3-ジメチル-5, 7-ビス(ビニルオキシ)アダマンタン、3, 5-ジメチル-7-ビニルオキシ-1-アダマンタノール、1-カルボキシ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-アミノ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-ニトロ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-スルホ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-t-ブチルオキシカルボニル-3-ビニルオキシアダマンタン、4-オキソ-1-ビニルオキシアダマンタン、1-ビニルオキシ-3-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1-(ビニルオキシメチル)アダマンタン、1-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1-(1-エチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1, 3-ビス(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1-(1-(ノルボルナン-2-イル)-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。環Zが式(6)で表される基であるビニルエーテル化合物のなかでも、特に、m=2又は3である化合物、n=1である化合物、又はb=1~3である化合物が好ましい。

【0065】環Zが式(7)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、2, 5-ビス(ビニルオキシ)ノルボルナン、2, 3-ビス(ビニルオキシ)ノルボルナン、5-メトキシカルボニル-2-ビニルオキシノルボルナン、2-(1-(ノルボルナン-2-イル)-1-ビニルオキシエチル)ノルボルナン、2-(ビニルオキシメチル)ノルボルナン、2-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)ノルボルナン、2-(1-メチル-1-ビニルオキシペンチル)ノルボルナン、3-ヒドロキシ-4-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、3, 4-ビス(ビニルオキシ)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、3-ヒドロキシ-8-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、3, 8-ビス(ビニルオキシ)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、3-メトキシカルボニル-8-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、3-メトキシカルボニル-9-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、3-(ビニルオキシメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、3-ヒドロキシメチル-8-ビニルオキシテトラシクロ[4.

4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] ドデカン、3-ヒドロキシメチル-9-ビニルオキシテトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] ドデカン、8-ヒドロキシ-3-(ビニルオキシメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] ドデカン、9-ヒドロキシ-3-(ビニルオキシメチル) テトラシクロ [4. 4. 0. $1^{2.5}$. $1^{7.10}$] ドデカン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。環Zが式(7)で表される基であるビニルエーテル化合物のなかでも、特に、 $p=0$ で且つ $c=2\sim 4$ である化合物、 $p=0$ で且つ $n=1$ である化合物、 $p=1$ で且つ $c=1\sim 4$ である化合物、 $p=0$ 、 $c=1$ で且つ X^3 がヒドロキシル基以外の基である化合物が好ましい。

【0066】環Zが式(8)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、8-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. $0^{2.6}$] デカン-3, 5-ジオン、4-ビニルオキシ-11-オキサペンタシクロ [6. 5. 1. $1^{3.6}$. $0^{2.7}$. $0^{9.13}$] ペンタデカン-10, 12-ジオン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。

【0067】環Zが式(9)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、 α -ビニルオキシ- γ 、 γ -ジメチル- γ -ブチロラクトン、 α 、 γ 、 γ -トリメチル- α -ビニルオキシ- γ -ブチロラクトン、 γ 、 γ -ジメチル- β -メトキシカルボニル- α -ビニルオキシ- γ -ブチロラクトン、8-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. $0^{2.6}$] デカン-3-オン、9-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [5. 2. 1. $0^{2.6}$] デカン-3-オン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。

【0068】環Zが式(10)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、4-ビニルオキシ-2, 7-ジオキサビシクロ [3. 3. 0] オクタン-3, 6-ジオン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。

【0069】環Zが式(11)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. $0^{4.8}$] ノナン-2-オン、5-メチル-5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. $0^{4.8}$] ノナン-2-オン、9-メチル-5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 2. 1. $0^{4.8}$] ノナン-2-オン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。

【0070】環Zが式(12)で表される基であるヒドロキシ化合物として、例えば、6-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. $1^{4.8}$] ウンデカン-2-オン、6, 8-ビス(ビニルオキシ)-3-オキサト

リシクロ [4. 3. 1. $1^{4.8}$] ウンデカン-2-オン、6-ヒドロキシ-8-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. $1^{4.8}$] ウンデカン-2-オン、8-ヒドロキシ-6-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4. 3. 1. $1^{4.8}$] ウンデカン-2-オン、及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが挙げられる。

【0071】本発明の式(4)で表されるビニルエーテル化合物は、医薬品や農薬等の精密化学品の原料のほか、例えばレジスト用樹脂、光学樹脂、透明性樹脂、架橋性樹脂などのポリマー原料として使用できる。特に、脂環式骨格やラクトン骨格などの非芳香族性の環式骨格を有するため、ポリマーのコモノマーとして使用した場合、透明性及びドライエッチング性を向上できることから、レジスト用樹脂の原料モノマーとして有用である。

【0072】

【発明の効果】本発明の製造法によれば、ビニルエーテル化合物を温和な条件下、簡易に製造することができる。また、本発明の製造法は汎用性に優れ、広範なビニルエーテル化合物を効率よく製造できる。また、本発明により新規なビニルエーテル化合物が提供される。

【0073】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0074】実施例1

ジ- μ -クロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (6. 7 mg, $0. 01\text{mmol}$)と炭酸ナトリウム(64 mg, $0. 6\text{mmol}$)のトルエン(1. 0 ml)混合液に、1-オクタノール(130 mg, 1mmol)及び酢酸ビニル(172 mg, 2mmol)を加え、アルゴン雰囲気下、 100°C で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は100%であり、(1-オクチル)ビニルエーテルが収率98%で生成していた。

【0075】実施例2

ジ- μ -クロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (6. 7 g, $0. 01\text{mol}$)と炭酸ナトリウム(64 g, $0. 6\text{mol}$)のトルエン(1. 0 L)混合液に、1-オクタノール(130 g, 1mol)及び酢酸ビニル(172 g, 2mol)を加え、アルゴン雰囲気下、 100°C で2時間攪拌した。反応液を室温まで冷却後、析出している塩を濾過し、濾液をエバポレーターにより減圧濃縮し、残渣を蒸留することにより(1-オクチル)ビニルエーテルを得た。

【0076】実施例3

ジ- μ -クロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (6. 7 m

g、0.01mmol)と炭酸ナトリウム(32mg、0.3mmol)のトルエン(1.0ml)混合液に、1-オクタノール(130mg、1mmol)及び酢酸ビニル(430mg、5mmol)を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は100%であり、(1-オクチル)ビニルエーテルが収率82%で生成していた。

【0077】実施例4

ジ-μ-クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[Ir(cod)Cl]_2$ (6.7mg、0.01mmol)と炭酸ナトリウム(1.1mg、0.01mmol)のトルエン(1.0ml)混合液に、1-オクタノール(130mg、1mmol)及び酢酸ビニル(430mg、5mmol)を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は86%であり、(1-オクチル)ビニルエーテルが収率67%で生成していた。

【0078】実施例5

ジ-μ-クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[Ir(cod)Cl]_2$ (6.7mg、0.01mmol)のトルエン(1.0ml)混合液に、1-オクタノール(130mg、1mmol)及び酢酸ビニル(430mg、5mmol)を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は3%であり、(1-オクチル)ビニルエーテルが収率1%で生成していた。

【0079】実施例6

ジ-μ-クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[Ir(cod)Cl]_2$ (6.7mg、0.01mmol)と酢酸ナトリウム(49mg、0.6mmol)のトルエン(1.0ml)混合液に、1-オクタノール(130mg、1mmol)及び酢酸ビニル(172mg、2mmol)を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は100%であり、(1-オクチル)ビニルエーテルが収率82%で生成していた。

【0080】実施例7

ジ-μ-クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[Ir(cod)Cl]_2$ (6.7mg、0.01mmol)と炭酸カリウム(83mg、0.6mmol)のトルエン(1.0ml)混合液に、1-オクタノール(130mg、1mmol)及び酢酸ビニル(172mg、2mmol)を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は39%であり、(1-オクチル)ビニルエ

ーテルが収率3%で生成していた。

【0081】実施例8

ジ-μ-クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[Ir(cod)Cl]_2$ (6.7mg、0.01mmol)と炭酸セシウム(195mg、0.6mmol)のトルエン(1.0ml)混合液に、1-オクタノール(130mg、1mmol)及び酢酸ビニル(172mg、2mmol)を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は30%であり、(1-オクチル)ビニルエーテルが収率6%で生成していた。

【0082】実施例9

ジ-μ-クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[Ir(cod)Cl]_2$ (6.7mg、0.01mmol)とピリジン(95mg、1.2mmol)のトルエン(1.0ml)混合液に、1-オクタノール(130mg、1mmol)及び酢酸ビニル(172mg、2mmol)を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は2%であり、(1-オクチル)ビニルエーテルが収率1%で生成していた。

【0083】実施例10

ジ-μ-クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[Ir(cod)Cl]_2$ (6.7mg、0.01mmol)と炭酸ナトリウム(64mg、0.6mmol)のトルエン(1.0ml)混合液に、1-オクタノール(130mg、1mmol)及び酢酸ビニル(172mg、2mmol)を加え、アルゴン雰囲気下、90℃で3時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は100%であり、(1-オクチル)ビニルエーテルが収率98%で生成していた。

【0084】実施例11

ジ-μ-クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[Ir(cod)Cl]_2$ (6.7mg、0.01mmol)と炭酸ナトリウム(64mg、0.6mmol)のトルエン(1.0ml)混合液に、1-オクタノール(130mg、1mmol)及び酢酸ビニル(172mg、2mmol)を加え、アルゴン雰囲気下、80℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は58%であり、(1-オクチル)ビニルエーテルが収率55%で生成していた。

【0085】実施例12

ジ-μ-クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[Ir(cod)Cl]_2$ (6.7mg、0.01mmol)と炭酸ナトリウム(64mg、0.6mmol)の1,4-ジオキサン(1.0ml)

混合液に、1-オクタノール (130 mg, 1 mmol) 及び酢酸ビニル (172 mg, 2 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は85%であり、(1-オクチル) ビニルエーテルが収率84%で生成していた。

【0086】実施例13

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (6.7 mg, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (64 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、ベンジルアルコール (108 mg, 1 mmol) 及び酢酸ビニル (172 mg, 2 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、ベンジルアルコールの転化率は100%であり、ベンジルビニルエーテルが収率94%で生成していた。

【0087】実施例14

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (6.7 mg, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (64 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、1, 6-ヘキサジオール (118 mg, 1 mmol) 及び酢酸ビニル (344 mg, 4 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で6時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1, 6-ヘキサジオールの転化率は97%であり、1, 6-ビス (ビニルオキシ) ヘキサンが収率87%、6-ビニルオキシ-1-ヘキサノールが収率2%で生成していた。

【0088】実施例15

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (6.7 mg, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (64 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、sec-フェネチルアルコール (1-フェニルエチルアルコール) (122 mg, 1 mmol) 及び酢酸ビニル (172 mg, 2 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、sec-フェネチルアルコールの転化率は97%であり、(sec-フェネチル) ビニルエーテルが収率95%で生成していた。

【0089】実施例16

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (6.7 mg, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (64 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、1-アダマンタノール (152 mg, 1 mmol) 及び酢酸ビニル (258 mg, 3 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガス

クロマトグラフィーにより分析したところ、1-アダマンタノールの転化率は93%であり、(1-アダマンチル) ビニルエーテルが収率91%、酢酸1- (アダマンタン-1-イルオキシ) エチルエステルが収率1%で生成していた。

[(1-アダマンチル) ビニルエーテルのスペクトルデータ]

MS m/e : 178, 135, 93, 79, 41

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 6.59 (d, 1H), 4.29 (dd, 1H), 4.02 (dd, 1H), 2.18 (brs, 3H), 1.80-1.50 (m, 12H)

[酢酸1- (アダマンタン-1-イルオキシ) エチルエステルのスペクトルデータ]

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 6.21 (q, 1H), 2.13 (brs, 3H), 2.02 (s, 3H), 1.90-1.50 (m, 12H), 1.35 (s, 3H)

【0090】実施例17

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (6.7 mg, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (64 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、メントール (156 mg, 1 mmol) 及び酢酸ビニル (172 mg, 2 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で4時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、メントールの転化率は89%であり、1-イソプロピル-4-メチル-2-ビニルオキシシクロヘキサンが収率86%で生成していた。[1-イソプロピル-4-メチル-2-ビニルオキシシクロヘキサンのスペクトルデータ]

MS m/e : 182, 139, 83, 69, 55

【0091】実施例18

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (6.7 mg, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (64 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、フェノール (94 mg, 1 mmol) 及び酢酸ビニル (172 mg, 2 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、フェノールの転化率は100%であり、フェニルビニルエーテルが収率98%で生成していた。

【0092】実施例19

ジクロロ (1, 5-シクロオクタジエン) ルテニウム $[\text{Ru}(\text{cod})\text{Cl}_2]$ (2.8 mg, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (64 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、フェノール (94 mg, 1 mmol) 及び酢酸ビニル (172 mg, 2 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間

攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、フェノールの転化率は69%であり、フェニルビニルエーテルが収率65%で生成していた。

【0093】実施例20

ジクロロ (1, 5-シクロオクタジエン) 白金 [Pt (cod) Cl]₂ (3.7mg, 0.01mmol) と炭酸ナトリウム (64mg, 0.6mmol) のトルエン (1.0ml) 混合液に、フェノール (94mg, 1mmol) 及び酢酸ビニル (172mg, 2mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、フェノールの転化率は52%であり、フェニルビニルエーテルが収率48%で生成していた。

【0094】実施例21

ジクロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニロジウム [Rh (cod) Cl]₂ (4.9mg, 0.01mmol) と炭酸ナトリウム (64mg, 0.6mmol) のトルエン (1.0ml) 混合液に、フェノール (94mg, 1mmol) 及び酢酸ビニル (172mg, 2mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、フェノールの転化率は58%であり、フェニルビニルエーテルが収率55%で生成していた。

【0095】実施例22

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) [Ir (cod) Cl]₂ (6.7mg, 0.01mmol) と炭酸ナトリウム (64mg, 0.6mmol) のトルエン (1.0ml) 混合液に、シス-3, 3, 5-トリメチル-1-シクロヘキサノール (1mmol) 及び酢酸ビニル (3mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、シス-3, 3, 5-トリメチル-1-シクロヘキサノールの転化率は95%であり、シス-1, 1, 3-トリメチル-5-ビニルオキシシクロヘキサノールが収率91%で生成していた。

[シス-1, 1, 3-トリメチル-5-ビニルオキシシクロヘキサノールのスペクトルデータ]

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 6.51 (d, 1H), 4.19 (dd, 1H), 4.00 (dd, 1H), 3.54 (m, 1H), 2.07-1.97 (m, 1H), 1.78-1.65 (m, 2H), 1.40-1.32 (m, 1H), 1.56 (dd, 1H), 0.96 (s, 3H), 0.90-0.78 (m, 2H), 0.93 (s, 3H), 0.91 (s, 3H)

【0096】実施例23

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) [Ir (cod) Cl]₂ (6.7mg, 0.01mmol) と炭酸ナトリウム (64mg, 0.6mmol) のトルエン (1.0ml) 混合液に、3-tert-ブチルオキシカルボニル-1-アダマンタノール (1mmol) 及び酢酸ビニル (3mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、3-tert-ブチルオキシカルボニル-1-アダマンタノール

g, 0.01mmol) と炭酸ナトリウム (64mg, 0.6mmol) のトルエン (1.0ml) 混合液に、1, 3-アダマンタンジオール (1mmol) 及び酢酸ビニル (6mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1, 3-アダマンタンジオールの転化率は97%であり、1, 3-ビス (ビニルオキシ) アダマンタンが収率41%、3-ビニルオキシ-1-アダマンタノールが収率16%で生成していた。

[1, 3-ビス (ビニルオキシ) アダマンタンのスペクトルデータ]

MS m/e: 220, 177, 135, 121, 93, 79, 77

[3-ビニルオキシ-1-アダマンタノールのスペクトルデータ]

MS m/e: 194, 151, 133, 95, 93, 41

【0097】実施例24

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) [Ir (cod) Cl]₂ (6.7mg, 0.01mmol) と炭酸ナトリウム (64mg, 0.6mmol) のトルエン (1.0ml) 混合液に、1, 3, 5-アダマンタントリオール (1mmol) 及び酢酸ビニル (9mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1, 3, 5-アダマンタントリオールの転化率は97%であり、1, 3, 5-トリス (ビニルオキシ) アダマンタンが収率52%、3, 5-ビス (ビニルオキシ) -1-アダマンタノールが収率18%、5-ビニルオキシ-1, 3-アダマンタンジオールが収率8%で生成していた。

[1, 3, 5-トリス (ビニルオキシ) アダマンタンのスペクトルデータ]

MS m/e: 262, 135, 93, 41

[3, 5-ビス (ビニルオキシ) -1-アダマンタノールのスペクトルデータ]

MS m/e: 236, 135, 107, 41

[5-ビニルオキシ-1, 3-アダマンタンジオールのスペクトルデータ]

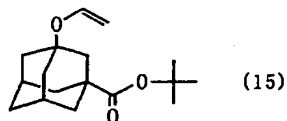
MS m/e: 210, 135, 91

【0098】実施例25

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) [Ir (cod) Cl]₂ (6.7mg, 0.01mmol) と炭酸ナトリウム (64mg, 0.6mmol) のトルエン (1.0ml) 混合液に、3-tert-ブチルオキシカルボニル-1-アダマンタノール (1mmol) 及び酢酸ビニル (3mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、3-tert-ブチルオキシカルボニル-1-アダマンタノール

ルの転化率は97%であり、下記式(15)で示される3-ビニルオキシアダマンタン-1-カルボン酸t-ブチルエステル(=1-t-ブチルオキシカルボニル-3-ビニルオキシアダマンタン)が収率82%で生成していた。

【化12】



[3-ビニルオキシアダマンタン-1-カルボン酸t-ブチルエステルのスペクトルデータ]

MS m/e: 278, 135, 93, 41

【0099】実施例26

ジ-μ-クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) [Ir(cod)Cl]₂ (6.7 mg, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (64 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、4-オキソ-1-アダマンタノール (1 mmol) 及び酢酸ビニル (3 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、4-オキソ-1-アダマンタノールの転化率は87%であり、下記式(16)で示される5-ビニルオキシアダマンタン-2-オン(=1-ビニルオキシ-4-オキシアダマンタン)が収率78%で生成していた。

【化13】



[5-ビニルオキシアダマンタン-2-オンのスペクトルデータ]

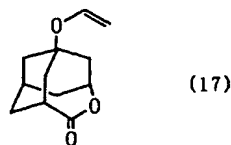
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 6.68 (dd, 1H), 4.32 (dd, 1H), 4.08 (dd, 1H), 2.68 (brs, 2H), 2.55-2.30 (m, 7H), 2.12-1.87 (m, 4H)

【0100】実施例27

ジ-μ-クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) [Ir(cod)Cl]₂ (6.7 mg, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (64 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、1-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オン(=6-ヒドロキシ-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン) (1 mmol) 及び酢酸ビニル (3 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した

ところ、1-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オンの転化率は82%であり、下記式(17)で示される1-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オン(=6-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン)が収率72%で生成していた。

【化14】



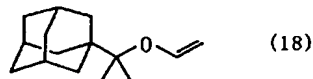
[1-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{3,8}]ウンデカン-5-オンのスペクトルデータ]

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 6.62 (dd, 1H), 4.25 (dd, 1H), 4.01 (dd, 1H), 4.63 (m, 1H), 3.16 (m, 1H), 2.43 (m, 1H), 2.15-1.68 (m, 10H)

【0101】実施例28

ジ-μ-クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) [Ir(cod)Cl]₂ (6.7 mg, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (64 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、α, α-ジメチル-1-アダマンタノール (1 mmol) 及び酢酸ビニル (3 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、下記式(18)で示されるα, α-ジメチル-1-アダマンタノールの転化率は92%であり、1-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタンが収率85%で生成していた。

【化15】



[1-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタンのスペクトルデータ]

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 6.64 (dd, 1H), 4.30 (dd, 1H), 4.05 (dd, 1H), 2.05 (brs, 3H), 1.78-1.56 (m, 10H), 1.51 (s, 6H)

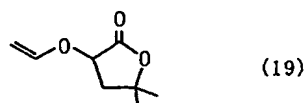
【0102】実施例29

ジ-μ-クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) [Ir(cod)Cl]₂ (6.7 mg, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (64 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、α-ヒドロキシ-γ, γ-ジメチル-γ-ブチロラクト

31

ン (1 mmol) 及び酢酸ビニル (3 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、 α -ヒドロキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチロラク톤の転化率は98%であり、下記式 (19) で示される γ , γ -ジメチル- α -ビニルオキシ- γ -ブチロラクトンが収率92%で生成していた。

【化16】



〔 γ , γ -ジメチル- α -ビニルオキシ- γ -ブチロラク톤のスペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 6.64 (dd, 1H), 4.30 (dd, 1H), 4.05 (dd, 1H), 5.66 (m, 1H), 2.68-2.58 (m, 1H), 2.18-2.02 (m, 1H), 1.54 (s, 3H), 1.47 (s, 3H)

【0103】実施例30

ジ- μ -クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) [$\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}$] $_2$ (6.7 mg, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (64 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、5-ヒドロキシ-3-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{4,8}] ノナン-2-オン (=2-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{3,7}] ノナン-5-オン) (1 mmol) 及び酢酸ビニル (3 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、5-ヒドロキシ-3-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{4,8}] ノナン-2-オンの転化率は98%であり、下記式 (20) で示される5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{4,8}] ノナン-2-オン (=2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{3,7}] ノナン-5-オン) が収率96%で生成していた。

【化17】



〔5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{4,8}] ノナン-2-オンのスペクトルデータ〕

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 6.52 (dd, 1H), 4.35 (dd, 1H), 4.03 (dd, 1H), 4.32 (d, 1H), 3.81 (m, 1H), 3.18 (m, 1H), 2.65-2.50

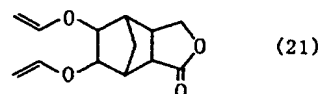
32

(m, 2H), 2.13-1.96 (m, 2H), 1.78 (ddd, 1H), 1.65 (ddd, 1H)

【0104】実施例31

ジ- μ -クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) [$\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}$] $_2$ (6.7 mg, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (64 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、8, 9-ジヒドロキシ-4-オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン-3-オン (1 mmol) 及び酢酸ビニル (6 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、8, 9-ジヒドロキシ-4-オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン-3-オンの転化率は93%であり、下記式 (21) で示される8, 9-ビス (ビニルオキシ) -4-オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン-3-オンが収率63%で生成していた。

【化18】



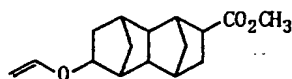
〔8, 9-ビス (ビニルオキシ) -4-オキサトリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン-3-オンのスペクトルデータ〕

MS m/e : 248, 138, 107, 79

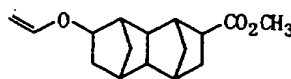
【0105】実施例32

ジ- μ -クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニイリジウム (I) [$\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}$] $_2$ (6.7 mg, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (64 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、3-ヒドロキシ-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカンと3-ヒドロキシ-9-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカンの混合物 (1 mmol) 及び酢酸ビニル (3 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、3-ヒドロキシ-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカンと3-ヒドロキシ-9-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカンの混合物の転化率は87%であり、下記式 (22) で示される3-ビニルオキシ-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカンと下記式 (23) で示される3-ビニルオキシ-9-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] ドデカンの混合物が合計収率61%で生成していた。

【化19】



(22)



(23)

【3-ビニルオキシ-8-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンと3-ビニルオキシ-9-メトキシカルボニルテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカンの混合物のスペクトルデータ]

MS m/e: 262, 218, 159, 81

【0106】実施例33

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウム (I) [Ir(cod)Cl]₂ (0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (0.03 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、1-オクタノール (130 mg, 1 mmol) 及び酢酸イソプロペニル (5 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で15時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は98%であり、(1-オクチル) イソプロペニルエーテルが収率78%、2, 2-ビス (1-オクチルオキシ) プロパンが収率4%、酢酸オクチルが収率16%で生成していた。

【0107】実施例34

ビス (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウムテトラフルオロボレート [Ir(cod)₂]⁺BF₄⁻ (0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (0.03 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、1-オクタノール (130 mg, 1 mmol) 及び酢酸イソプロペニル (5 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で15時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は93%であり、(1-オクチル) イソプロペニルエーテルが収率67%、2, 2-ビス (1-オクチルオキシ) プロパンが収率6%、酢酸オクチルが収率14%で生成していた。

【0108】実施例35

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウム (I) [Ir(cod)Cl]₂ (0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (0.1 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、1-オクタノール (130 mg, 1 mmol) 及び酢酸ビニル (5 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は100%であり、(1-オクチル) ビニルエーテルが収率58%、酢酸オクチルが収率3%、酢酸1-(1-オクチルオキシ) エチルエステルが収率21%で生成していた。

【0109】実施例36

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウム (I) [Ir(cod)Cl]₂ (0.01

10

mmol) と炭酸水素ナトリウム (1.2 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、1-オクタノール (130 mg, 1 mmol) 及び酢酸ビニル (2 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は99%であり、(1-オクチル) ビニルエーテルが収率93%、酢酸オクチルが収率2%で生成していた。

【0110】実施例37

ビス (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウムテトラフルオロボレート [Ir(cod)₂]⁺BF₄⁻ (0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、1-オクタノール (130 mg, 1 mmol) 及び酢酸ビニル (2 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は72%であり、(1-オクチル) ビニルエーテルが収率70%、酢酸オクチルが収率2%で生成していた。

【0111】実施例38

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウム (I) [Ir(cod)Cl]₂ (0.01 mmol) と4MgCO₃·Mg(OH)₂·5H₂O (0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、1-オクタノール (130 mg, 1 mmol) 及び酢酸ビニル (2 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は44%であり、(1-オクチル) ビニルエーテルが収率18%、酢酸オクチルが収率3%で生成していた。

【0112】実施例39

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) イリジウム (I) [Ir(cod)Cl]₂ (0.01 mmol) とトリエチルアミン (0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、1-オクタノール (130 mg, 1 mmol) 及び酢酸ビニル (2 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は30%であり、(1-オクチル) ビニルエーテルが収率19%、酢酸オクチルが収率2%で生成していた。

【0113】実施例40

(1, 5-シクロオクタジエン) (アセトニトリル) イリジウムテトラフルオロボレート [Ir(cod)(C₂H₃N)]⁺BF₄⁻ (0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合

50

液に、1-オクタノール(130mg、1mmol)及び酢酸ビニル(2mmol)を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-オクタノールの転化率は98%であり、(1-オクチル)ビニルエーテルが収率90%、酢酸オクチルが収率1%で生成していた。

【0114】実施例41

ジ-μ-クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (0.01mmol)と炭酸ナトリウム(0.6mmol)のトルエン(1.0ml)混合液に、2-シクロペンテン-1-オール(1mmol)及び酢酸ビニル(2mmol)を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で2時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、2-シクロペンテン-1-オールの転化率は69

%であり、(2-シクロペンテン-1-イル)ビニルエーテルが収率34%、2-シクロペンテン-1-オンが収率14%で生成していた。

【0115】実施例42

ジ-μ-クロロビス(1,5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I) $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (0.01mmol)と酢酸ナトリウム(1.2mmol)のトルエン(2.0ml)混合液に、トリエチレングリコール(1mmol)及び酢酸ビニル(4mmol)を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で6時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、トリエチレングリコールの転化率は100%であり、トリエチレングリコールジビニルエーテルが収率63%、トリエチレングリコールモノビニルエーテルが収率3%、トリエチレングリコールモノビニルエーテルモノアセテートが収率18%で生成していた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

ターム(参考)

C 0 7 C 43/215
67/31
69/757
C 0 7 D 307/33
307/93
493/04
// C 0 7 B 61/00

1 0 1
3 0 0

C 0 7 C 43/215
67/31
69/757
C 0 7 D 307/93
493/04
C 0 7 B 61/00
C 0 7 D 307/32

Z
1 0 1 C
3 0 0
F
Q

Fターム(参考) 4C037 FA10 UA03

4C071 AA01 AA07 BB01 BB05 CC11
DD40 EE08 FF18 HH05 LL07
4H006 AA02 AB84 AC43 BA02 BA22
BA32 BA44 GN04 GP01 GP02
GP03
4H039 CA61 CD10 CD40